Zur Thermochemie der Metasilikate des Calciums und Magnesiums und des Diopsids

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

vorgelegt von

Hubert Wagner

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 1932

Tag der Promotion: 7. Oktober 1932

1 9 3 2

Leopold Voss in Leipzig

515

Referenten: Prof. M. Bodenstein
Prof. A. Johnsen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 208 (1932) Heft 1

Printed in Germany

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG 214

Einleitung

Für den Temperaturbereich von 0—1300° C sind die spezifischen Wärmen einer ganzen Reihe von Silikaten, so auch eine Anzahl von Werten der vier Mineralien, Wollastonit, Pseudowollastonit, Klinoenstatit und Diopsid, deren Untersuchung im folgenden beschrieben wird, durch die Messungen von W. P. White bekannt. Unbeschadet der Autorität, die den Messungen von White[1]) zukommt, erschien es wertvoll, die Bestimmungen nach einer exakten Methode zu wiederholen. Von größtem Wert erschien ferner die Ermittlung der bisher fast gänzlich unbekannten spezifischen Wärmen von tiefsten Temperaturen bis etwa Zimmertemperatur, deren Kenntnis allgemeines Interesse hat und für die Anwendung des Nernst'schen Wärmetheorems auf die Umwandlung Pseudowollastonit $\rightleftarrows$ Wollastonit Voraussetzung ist. Die Aufstellung eines A-U-Diagramms der genannten Umwandlung erfordert einen Wert der Gesamtenergie, der sich aus der Differenz der bei Zimmertemperatur gemessenen Lösungswärmen ergab.

Die Ausgangsmaterialien

Die Bestimmung der spezifischen Wärmen erfolgte an folgenden Substanzen:

1. α-$CaO \cdot SiO_2$, Pseudowollastonit.
2. β-$CaO \cdot SiO_2$, Wollastonit.
3. $MgO \cdot SiO_2$, Klinoenstatit.
4. $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, Diopsid.

1. Pseudowollastonit, dessen Schmelzpunkt bei 1540° C liegt, ist auch außerhalb seines Stabilitätsgebietes, unterhalb 1190° C, unbegrenzt haltbar. Er wurde aus reinstem Calciumcarbonat und

[1]) W. P. White, Am. Journ. Science (4) 47 (1919), 17ff.

Quarzsand hergestellt, die nach Austreiben der Kohlensäure im Dujardinofen mehrfach umgeschmolzen wurden. Es wurde ein einwandfreies Material erhalten, dessen Analyse 99,6% Gehalt an $CaO \cdot SiO_2$ ergab, und zu dessen Identifikation die von G. A. RANKIN[1]) angegebenen optischen bzw. physikalischen Konstanten herangezogen wurden.

2. Der zu den Messungen benutzte Wollastonit war ein natürliches Mineral von reinster Beschaffenheit, vom Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Berlin freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Analyse ergab 99,3% Gehalt an $CaO \cdot SiO_2$. Die Prüfung der optischen und physikalischen Daten ergab Übereinstimmung mit den von G. A. RANKIN[1]) angegebenen Werten.

3. Die Darstellung des Klinoenstatits gelang durch Reaktion im festen Zustand bei 1400° C. Das Ausgangsgemenge bestand aus reinster gebrannter Magnesia und Quarzsand. Die Analyse ergab einen Gehalt an $MgO \cdot SiO_2$ von 99,8%. Eine Prüfung erfolgte durch Vergleich mit den von ANDERSEN und BOWEN[2]) genannten kristallographischen Daten.

4. Der Diopsid wurde durch Zusammenschmelzen reinster Ausgangsmaterialien und mehrfaches Umschmelzen im Dujardinofen gewonnen. Die Analyse ergab 99,8% Gehalt an $CaO \cdot MgO \cdot 2\,SiO_2$. Die kristallographischen Daten erwiesen sich als identisch mit den von FERGUSON und MERWIN[3]) ermittelten Werten.

Die Messung der spezifischen Wärmen vom Temperaturgebiet des festen Wasserstoffs bis zu 1600° abs.

Bei tiefen Temperaturen wurden die spezifischen Wärmen für so kleine Temperaturintervalle ermittelt, daß sie als wahre spezifische Wärmen für die betreffenden mittleren Temperaturen angegeben werden konnten.[4]) Für Temperaturen von 300° abs. bis 1600° abs. ergaben sich nach der Mischungsmethode die mittleren spezifischen Wärmen von Kalorimetertemperatur ab.

Das Vakuumkalorimeter und die Auswertung der Meßdaten.

Das zu den Messungen der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen verwandte Vakuumkalorimeter ist bereits von S. CHRIS-

---

[1]) G. A. RANKIN, Z. anorg. Chem. **92** (1915), 218.
[2]) O. ANDERSEN u. N. L. BOWEN, Z. anorg. Chem. **87** (1914), 297.
[3]) J. B. FERGUSON u. H. E. MERWIN, Am. Journ. Science (4) **48** (1919), 81ff.
[4]) F. SIMON, Ann. d. Phys. (4) **68** (1922), 241ff.

TESCU[1]) beschrieben. Sowohl die von Frau S. CHRISTESCU ausgeführten Messungen am Wollastonit — auch an dieser Stelle sei meinem Dank Ausdruck gegeben — als auch die vom Verfasser ausgeführten Messungen erfolgten mittels derselben Apparatur, mit dem einzigen Unterschied, daß der Wollastonit in einem Kupfergefäß, die übrigen Substanzen in einem Silbergefäß untergebracht wurden.[2]) Bezüglich des Meßverfahrens und der Auswertung der Meßdaten sei hier nur auf die zitierte Arbeit verwiesen.

Die Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen bis zu hohen Temperaturen

Die zu den Messungen der mittleren spezifischen Wärmen verwandte Apparatur besteht aus zwei Teilen: Ofen und Kalorimeter.

Der Ofen

Bis zu Temperaturen von 700° C diente zur Erhitzung der Substanz ein mit Chromnickeldraht außengewickelter, für höhere Temperaturen ein mit Platindraht innengewickelter Widerstandsofen.

Der Ofen ist an einem drehbaren Wandarm, wie ihn die Zahnärzte zur Unterbringung des Instrumentariums benutzen, montiert; durch Drehung des Wandarms wird er schnell und erschütterungsfrei über das Kalorimeter geführt und wieder entfernt. Auf dem Wandarm sind außer dem Ofen das Dewargefäß, in dem die kalten Lötstellen des Thermoelementes sitzen, sowie die stromführenden Drähte für Heizung des Ofens und Spannungsmessung des Thermoelements angebracht.

Die Substanz ist in dünnwandigen, aus 0,03 mm starkem Platinblech geschweißten Tiegelchen untergebracht. Als einfachste Aufhänge- bzw. Abwurfvorrichtung erwies sich, den Aufhängedraht durch die Mitte des Stopfens zu ziehen und mittels eines durch eine Öse gesteckten Drahtes festzuhalten.

Der Außenwicklungsofen war, um eine nach oben und unten möglichst lange Zone konstanter Temperatur zu erhalten, in seiner ganzen Länge mit einem Silberrohr von 1 mm Stärke ausgekleidet. Die Temperatur war dann innerhalb der Strecke von 2,5—3 cm, die die Substanz im Ofen einnahm, vollkommen konstant. Beim Platinwiderstandsofen erforderte dagegen die Bestimmung der wirk-

[1]) S. CHRISTESCU, Diss. Berlin 1931.

[2]) Die Durchführung der Messungen ermöglichte dankenswerter Weise das Kältelaboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch Lieferung von 20 Liter flüssigem Wasserstoff.

samen Temperatur besondere Maßregeln. Der Temperaturabfall von der Stelle höchster Temperatur nach den Enden des Ofens zu wurde durch Auf- bzw. Abführen des Thermoelementes von 5 zu 5 mm ermittelt. Durch Mitteln der für diejenige Zone getätigten Ablesungen, innerhalb deren sich die Substanz befand, ergab sich die kalorimetrisch wirksame Temperatur der Substanz. Der Fehler der so ermittelten Temperatur ist sehr klein und in dem für das zur Temperaturmessung benutzte Thermoelement anzugebenden Fehler fast schon hinreichend berücksichtigt.

Die Temperaturmessung erfolgte durch ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichtes Platin–Platin–Rhodium-thermoelement. Von den kalten Lötstellen führten je zwei Zuleitungen zu einem Präzisionsmillivoltmeter und zu den Klemmen eines Kompensationsapparates. Das Millivoltmeter, dessen Meßbereich 20 mVolt betrug, diente zur Überwachung des Temperaturanstiegs. Die genaue Messung der EMK des Thermoelements wurde nach Eintreten konstanter Temperatur mittels eines Kompensationsapparates von O. Wolff, Berlin, auf $^1/_{1000}$ mVolt genau nach der Kompensationsmethode bestimmt, entsprechend einer relativen Genauigkeit der Temperaturbestimmung von etwa $^1/_{10}$ Grad.

Das Kalorimeter

Das zur Bestimmung der mittleren spezifischen Wärmen von 0—1300° C verwendete Kalorimeter kann als kombiniertes Mischungscalorimeter bezeichnet werden.[1]) Die hocherhitzte Substanz gibt ihre Wärme nicht an die Kalorimeterflüssigkeit selbst ab, sondern fällt in einen Kupferblock, der die Wärme an die Kalorimeterflüssigkeit weitergibt.

Ein Bild des Kalorimeters gibt Fig. 1. Das eigentliche Kalorimetergefäß *A* enthält die Kalorimeterflüssigkeit und sitzt auf drei durch Hartgummistäbe zusammengehaltenen Hartgummifüßen in einem als Strahlungsschutz dienenden zylindrischen Gefäß *B* aus hochglanzpoliertem Nickelblech, welches wiederum auf drei Hartgummifüßen in dem innerhalb des Thermostaten *C* gelegenen Raum steht. Nach oben ist das Kalorimeter durch einen wasserdurchströmten Deckel geschützt. Ein Gefäß *G* von etwa 3 Liter Inhalt steht in Kommunikation mit dem Kalorimeterdeckel und mittels des Rohres *D*

[1]) Auf demselben Prinzip beruht die von Wietzel, Neumann, Roth angewandte Methode. R. Wietzel, Z. anorg. u. allg. Chem. **116** (1921), 76ff.; F. Neumann, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 209ff.; W. A. Roth und W. Bertram, Z. Elektrochem. **35** (1929), 297ff.

auch mit dem Thermostaten. Wenn der Ofen *O* zum Abwurf der Substanz über das Kalorimeter gebracht werden soll, wird das Gefäß *G* gesenkt, so daß Wasser aus dem Thermostaten durch den Deckel fließt. Die Rührung besorgt ein dreifacher, auf- und abgehender Ringrührer. Die metallenen Rührerschäfte sind im Innern des Kalorimeters durch ein Stück Hartgummistab unterbrochen, um eine Wärmeleitung von oder nach außen zu unterbinden. Der Kupferblock *K* (Fig. 1) ist an drei Schnüren aus geklöppelter Seide am Kalorimeterdeckel aufgehängt. Die Substanz fällt nach ihrem Abwurf aus dem Ofen *O* in einen Silbertiegel *S*, der in einem Führungsrohr aus Glas mittels eines festgeklebten Streifens Filtrierpapier lose gehalten wird, und zusammen mit dem Silbertiegel in die Ausbohrung im Kupferblock. Die Öffnung des Kupferblocks ist durch einen auf der Innenseite stets blank gehaltenen Deckel aus Kupfer zu schließen. Der Deckel ist mit einem über dem Kalorimeterdeckel befindlichen Handgriff durch einen Hartgummistab verbunden.

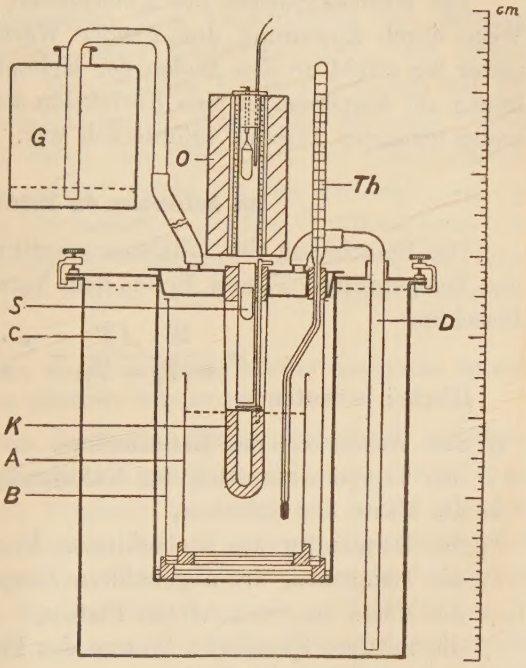

Fig. 1

Zur Messung der Temperaturänderung des Kalorimeters dienten zwei in Serie geschaltete Kupfer–Konstantanthermoelemente. Die Änderung der EMK wurde durch ein Spiegelgalvanometer (kleine Type von Siemens u. Halske, innerer Widerstand 60 Ohm, Stromempfindlichkeit etwa $3{,}10^{-9}$ Amp. pro Skalenteil) angezeigt, welches hierbei nicht als Nullinstrument, sondern als Voltmeter diente. Die Änderung der Temperatur ergab sich skalar aus der Wanderung des Galvanometerfadens auf der Skala. Eine Serie von zwei Kupfer–Konstantanthermoelementen verursachte bei einer

Temperaturänderung von 1 Grad ein Wandern des Galvanometerfadens um etwa 500 Skalenteile. Da auf $^1/_{10}$ Skalenteil genau abgelesen werden konnte, betrug die Empfindlichkeit der Temperaturmessung mithin etwa 0,0002 Grad. Größere Empfindlichkeit erwies sich als unzweckmäßig und war daher nicht anzustreben. Die Einstellung des Galvanometerfadens auf der Skala erfolgte nach der Kompensationsmethode.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters wurde auf elektrischem Wege durch Zuführung JOULE'scher Wärme ermittelt. Das Voltmeter lag direkt an den Enden der Heizspirale, so daß für die Ablesung am Amperemeter eine Korrektion wegen des durch das Voltmeter gehenden Stromes erforderlich war.

Die Auswertung der Meßdaten

Die Berechnung der mittleren spezifischen Wärme $\bar{c}$ zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 aus dem Versuch ergibt sich durch die Beziehung

$$\bar{c} = \frac{W \cdot \Delta T}{m(T_2 - T_1)} - \frac{\mu \cdot \bar{\gamma}}{m}.$$

Hierbei bedeuten:

W den Wasserwert des Kalorimeters,
ΔT den Temperaturanstieg des Kalorimeters,
m die Masse der Substanz,
T_2 die Temperatur des hocherhitzten Körpers,
T_1 die Temperatur des abgekühlten Körpers,
μ die Masse des verwendeten Platins,
$\bar{\gamma}$ die mittlere spezifische Wärme des Platins zwischen den Temperaturen T_1 und T_2.[1])

Bezüglich der Einzelheiten sei auf die ausführliche Darstellung von F. NEUMANN[2]) verwiesen. Lediglich zur Ermittlung des wahren Temperaturanstiegs sei hier bemerkt, daß die REGNAULT-PFAUNDLER'sche Formel eine sehr eingehende — und meist zitierte — Darstellung im Lehrbuch der Physik von MÜLLER-POUILLET, **3** (1907), 178

---

[1]) Benutzt wurden die spezifischen Wärmen nach W. P. WHITE, Am. Journ. Science (4) 28 (1909), 342.

Temperaturintervall	= 0—500	0—700	0—900	0—1100
Mittlere spez. Wärme	= 0,03352	0,03426	0,03515	0,03576
Temperaturintervall	= 0—1300			
Mittlere spez. Wärme	= 0,03644			

[2]) F. NEUMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 209ff.

gefunden hat, bei der das angeführte Zahlenbeispiel einen Fehler enthält.

Dort ist der Wärmeverlust Σv richtig berechnet. Σv ist dann fälschlich zu $\Theta' - \Theta_0$ (der Differenz mittlere Temperatur der Nachperiode minus Anfangstemperatur der Hauptperiode) addiert statt zu $\Theta_n - \Theta_0$ (der Differenz Endtemperatur der Hauptperiode minus Anfangstemperatur der Hauptperiode).

Der Wasserwert des Kalorimeters war mit $\pm$ 0,1% Abweichung vom Mittel stets reproduzierbar. Der Gesamtfehler der Messung belief sich für Temperaturen unter 900° C auf 0,5%, für höhere Temperaturen auf 0,8%. Den größten Anteil am Fehler hat die Bestimmung der Temperatur der hocherhitzten Substanz, deren Genauigkeit begrenzt ist durch den Eigenfehler des Platin–Platin–Rhodiumthermoelements. Dieser wurde für das benutzte, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichte Thermoelement von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit 2 Grad für Temperaturen bis 1100° C, mit 5 Grad für höhere Temperaturen angegeben.

Die Umrechnung der durch den Versuch erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen auf mittlere spezifische Wärmen von 0° C ab

Eine Umrechnung der durch den Versuch erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen auf mittlere spezifische Wärmen von 0° C ab wird notwendig, wenn ein Vergleich der erhaltenen Werte mit den Werten anderer Autoren, die von 0° C ab angeben, stattfinden oder eine Berechnung der wahren spezifischen Wärmen aus den mittleren erfolgen soll. Es besteht die Beziehung[1]) $c_{m_2} = c_{m_2} - T_1/T_2 \cdot (c_{m_2} - c_{m_1})$, wobei c_{m_2} die beobachtete mittlere spezifische Wärme zwischen den Temperaturen T_1 (Kalorimetertemperatur) und T_2 (Temperatur der hocherhitzten Substanz), c_{m_1} die mittlere spezifische Wärme zwischen 0° bis T_1, c_{m_2} die gesuchte mittlere spezifische Wärme von 0° bis T_2 bedeuten. c_{m_1} kann durch Extrapolation[1]) ermittelt werden. Exakter ist es, wenn man sich auf Versuchsdaten beziehen kann, aus denen c_{m_1} folgt. Liegen z. B. die wahren spezifischen Wärmen für das Temperaturgebiet von 0° C bis etwa 30° C vor, so erhalten wir c_{m_1} ohne weiteres durch graphische Integration:

$$c_{m_1} = \frac{\int_0^{T_1} c \cdot dT}{T_1}$$

[1]) W. P. White, Am. Journ. Science (4) 28 (1909), 339.

Die Berechnung der wahren aus den mittleren spezifischen Wärmen

Liegen die mittleren spezifischen Wärmen von 0° C ab vor, so kann die wahre spezifische Wärme durch ein graphisches Differentiationsverfahren ermittelt werden.[1]) Nach diesem Verfahren erfolgte die Berechnung der wahren spezifischen Wärmen oberhalb 0° C für Wollastonit und Pseudowollastonit. Hierbei konnte die Tangentenkonstruktion mit Hilfe des Prismenderivators der Askania-Werke A.-G. sehr genau ausgeführt werden. Die Genauigkeit des Verfahrens nimmt naturgemäß mit zunehmender Entfernung des Berührungspunktes der Tangente von der Ordinate ab. Die Reproduzierbarkeit betrug für Temperaturen bis 1000° C $\pm$ 0,3%, für höhere Temperaturen $\pm$ 0,8%. Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus drei Ermittlungsreihen dar.

Die wahren spezifischen Wärmen von Wollastonit und Pseudowollastonit für Temperaturen oberhalb 273° abs. wurden zum Zwecke der Feststellung ermittelt, ob ein guter Anschluß an die bei tiefen Temperaturen gemessenen wahren spezifischen Wärmen vorliegt.

Die Meßergebnisse

Die Resultate der Messungen sind aus den Tabellen Nr. 1—7 zu ersehen. Bekannte Werte erscheinen unter Angabe der Autoren an den entsprechenden Stellen.

Beim Wollastonit kann die Existenz eines T^3-Gebietes bei tiefen Temperaturen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Berechnet man die C_p-Werte (Molwärmen) nach dem T^3-Gesetz ($C = a \cdot T^3$) mittels eines Proportionalitätsfaktors $a = 2{,}63 \cdot 10^{-5}$, so ergibt sich folgendes Bild, das trotz der relativ guten Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten von 14 bis 23° abs. keinen zwingenden Schluß erlaubt.

Wollastonit

T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.	T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.
9,82	0,046	0,025	21,44	0,245	0,259
10,85	0,051	0,034	23,26	0,336	0,331
11,85	0,059	0,044	25,38	0,491	0,430
13,03	0,066	0,058	27,13	0,624	0,525
14,98	0,085	0,088	28,98	0,789	0,640
17,49	0,140	0,141			

[1]) W. P. White, Am. Journ. Science (4) 28 (1909), 340ff.

Beim Pseudowollastonit dagegen ist das T^3-Gesetz bis auf 35° abs. sehr gut erfüllt, wie die Gegenüberstellung von beobachteten und mittels eines Proportionalitätsfaktors von $a = 3{,}15 \cdot 10^{-5}$ berechneten C_p-Werten zeigt.

Pseudowollastonit

T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.	T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.
11,94	0,056	0,054	32,21	1,07	1,05
16,69	0,137	0,146	35,60	1,42	1,42

Der Temperaturverlauf der Molwärmen zeigt bei Wollastonit wie auch bei Pseudowollastonit ein normales Bild. Die aus den mittleren spezifischen Wärmen berechneten C_p-Werte für hohe Temperaturen schließen sich an die experimentell ermittelten Werte für niedere Temperaturen gut an. Dem Abfall der Molwärmen bei den höchsten gemessenen Temperaturen dürfte keine wesentliche Bedeutung zukommen, da er aus dem Fehler bei der Messung der mittleren spezifischen Wärmen und der Anwendung des Verfahrens zur Berechnung der wahren spezifischen Wärmen aus den mittleren hinreichend erklärt ist.

Vom Klinoenstatit und Diopsid liegen, wie die Tabellen Nr. 5, 6 und 7 zeigen, nur die Werte von je einer Wasserstoffmessung und die der mittleren spezifischen Wärmen von 300—1300° C vor.

Beim Klinoenstatit besteht die Möglichkeit der Existenz eines T^3-Gebietes. Jedoch läßt sich bei der nur für ein kleines Temperaturgebiet durchgeführten Messung nichts Bestimmtes aussagen. Die mit einem Proportionalitätsfaktor von $a = 2{,}63 \cdot 10^{-5}$ berechneten Werte für die Molwärmen ergeben sich aus der Aufstellung.

Klinoenstatit

T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.	T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.
21,13	0,271	0,248	25,78	0,436	0,450
22,23	0,289	0,289	27,60	0,519	0,553
22,71	0,318	0,308	29,15	0,566	0,652
24,24	0,372	0,374			

Beim Diopsid deckt sich der Temperaturverlauf der nach dem T^3-Gesetz mittels eines Proportionalitätsfaktors von $a = 4{,}89 \cdot 10^{-5}$ berechneten Molekularwärmen genau mit dem durch Interpolation der Meßwerte erhaltenen Temperaturverlauf der Molwärme. Gegenüber den beobachteten Molwärmen ergibt sich eine innerhalb der Fehlergrenzen gelegene Differenz.

Diopsid

T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.	T^0 abs.	C_p beob.	C_p ber.
20,71	0,45	0,44	30,45	1,36	1,38
24,03	0,69	0,68	37,96	2,66	2,67

Ein Vergleich der bei tiefen Temperaturen gemessenen spezifischen Wärmen mit den Werten anderer Autoren ist nur beim Pseudowollastonit möglich. Parks und Kelley[1]) geben die spezifischen Wärmen des Pseudowollastonits von 88° bis etwa 300° abs. an. Die Übereinstimmung mit diesen Werten ist gut und liegt innerhalb der Fehlergrenzen.

Für die mittleren spezifischen Wärmen ergab sich eine Vergleichsmöglichkeit durch die Messungen von W. P. White[2]), die mit außerordentlicher Sorgfalt ausgeführt sind. White hat die mittleren spezifischen Wärmen von Wollastonit, Pseudowollastonit und Diopsid zum Teil bis 1400° C gemessen. Unsere Werte zeigen sehr gute und innerhalb der Fehlergrenzen gelegene Übereinstimmung. Die Werte für Klinoenstatit liegen bei allen Temperaturen um den gleichen Betrag, etwa 1%, tiefer als die White'schen Werte für $MgSiO_3$-Amphibol. Diese Differenz dürfte sich aus der vermutlich nicht identischen Beschaffenheit des untersuchten Materials erklären.

Tabelle 1

Molwärmen (wahre spezifische Wärmen × Molekulargewicht) des Wollastonits. (Gemessen von S. Christescu)

Molekulargewicht = 116,13

T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_p
9,81	0,046	35,49	1,315	103,9	7,62	(Berechnet aus den mittleren spezifischen Wärmen, Tabelle Nr. 3)	
10,85	0,051	70,7	4,52	106,8	7,87		
11,85	0,059	72,8	4,60	109,4	8,19		
13,03	0,066	75,2	4,93	112,1	8,36		
14,98	0,085	77,7	5,20	114,8	8,55	373,2	23,28
16,33	0,101	80,7	5,46	117,4	8,71	473,2	25,48
17,49	0,140	83,5	5,65	120,1	9,18	573,2	26,70
19,45	0,166	86,4	6,18	199,7	15,86	673,2	27,52
21,44	0,245	89,1	6,34	202,4	16,39	773,2	28,45
23,26	0,336	92,2	6,59	205,3	16,52	873,2	29,09
25,38	0,491	94,9	6,85	208,1	16,58	973,2	29,36
27,13	0,624	97,8	6,84	210,7	16,62	1073,2	29,44
28,98	0,789	95,4	6,73	274,8	19,30	1173,2	29,46
30,71	0,909	96,7	6,85	273,2	19,96	1273,2	29,33
32,31	1,045	98,9	7,13	303,8	20,57	1373,2	29,06
33,74	1,166	101,3	7,30				

[1]) G. S. Parks u. R. Kelley, Journ. Phys. Chem. **30** (1926), 1175.

[2]) W. P. White, Am. Journ. Science (4) **47** (1919), 17ff.

Tabelle 2

Molwärmen (wahre spezifische Wärmen × Molekulargewicht) des Pseudowollastonits

Molekulargewicht = 116,13

T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_p	T^0 abs.	C_p
10,70	0,053	85,7	6,85	Parks u. Kelley, Journ.	
11,94	0,056	92,1	7,39	Phys. Chem. 30 (1926),	
13,42	0,060	94,6	7,72	1175	
15,37	0,122	99,6	8,19	88,2	7,58
16,69	0,137	101,9	8,56	91,1	7,87
18,61	0,289	104,1	8,91	92,3	7,94
28,78	0,783	106,3	8,93	95,7	8,42
30,68	0,935	108,4	9,27		
32,21	1,07	110,2	9,60		
33,33	1,22	112,4	9,82	151,5	13,16
34,34	1,37	201,4	16,9	194,7	16,21
35,60	1,42	203,5	17,0	199,4	16,44
37,26	1,53	206,3	17,0	275,4	20,15
38,76	1,70	207,0	17,2	278,2	20,37
61,8	3,69	275,3	20,1	295,8	21,24
63,1	3,73	292,6	20,4	298,3	21,28
65,1	3,84	295,3	20,6		
65,7	3,89	(Berechnet aus den		W. P. White, Am. Journ.	
66,8	4,14	mittleren spez. Wärmen,		Science (4) 47 (1919), 19	
68,5	4,15	Tabelle 4)			
70,5	4,50	373,2	23,3	373,2	22,90
72,4	4,71	473,2	25,2		
74,5	4,92	573,2	26,4	573,2	26,60
74,9	4,97	673,2	27,1	673,2	27,50
76,5	5,19	773,2	27,8	773,2	28,25
78,3	5,53	973,2	29,3	973,2	29,35
80,2	5,74	1173,2	30,5	1173,2	30,10
82,0	5,99	1373,2	30,2	1373,2	30,90
84,0	6,38	1573,2	29,7	1573,2	31,65

Tabelle 3

Mittlere spezifische Wärmen des Wollastonits

Die Umrechnung der Versuchsdaten auf mittlere spezifische Wärmen von Null ab erfolgt mittels eines Wertes von $c_{m_1} = 0{,}1715$, der durch Integration der gemessenen wahren spezifischen Wärmen ermittelt ist

Temperatur T_1 und T_2 in °C

Versuchsdaten		Mittlere spezifische Wärmen von 0 ab	
T_1—T_2	$\bar{c}$	T_1—T_2	$\bar{c}$
20,1— 293	0,2091	0— 293	0,2065
19,7— 300	0,2095	0— 300	0,2070
20,2— 509	0,2215	0— 509	0,2195
24,7— 501	0,2214	0— 501	0,2189
24,8— 708	0,2298	0— 708	0,2277
25,2— 722	0,2311	0— 722	0,2290
20,0— 890	0,2362	0— 890	0,2347
17,1— 902	0,2335	0— 902	0,2323
17,3— 902	0,2351	0— 902	0,2339
16,9—1110	0,2393	0—1110	0,2383
17,2—1096	0,2372	0—1096	0,2362

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Mittlere spezifische Wärmen von 0° C ab bis zu geraden Hunderten ° C

T_1—T_2	$\bar{c}$	T_1—T_2	$\bar{c}$
0— 300	0,2070	W. P. White,	
0— 500	0,2190	Am. Journ. Science (4) 47 (1919), 17	
0— 700	0,2280	0— 700	0,2274
0— 900	0,2337	0— 900	0,2344
0—1100	0,2372	0—1100	0,2401

Tabelle 4

Mittlere spezifische Wärmen des Pseudowollastonits

Die Umrechnung der Versuchsdaten auf mittlere spezifische Wärmen von Null ab ergibt sich mittels eines Wertes von $c_{m_1} = 0{,}175$, der durch Integration der gemessenen wahren spezifischen Wärmen ermittelt ist

Temperatur T_1 und T_2 in ° C

Versuchsdaten		Mittlere spez. Wärmen von 0 ab	
$T_1 - T_2$	$\bar{c}$	$T_1 - T_2$	$\bar{c}$
22,4— 303	0,2107	0— 303	0,2081
22,8— 307	0,2092	0— 307	0,2067
25,3— 513	0,2210	0— 513	0,2188
24,8— 498	0,2192	0— 498	0,2170
25,7— 706	0,2281	0— 706	0,2262
25,9— 696	0,2272	0— 696	0,2253
19,8— 889	0,2349	0— 889	0,2336
21,0— 892	0,2336	0— 892	0,2323
20,3—1088	0,2383	0—1088	0,2372
20,8—1095	0,2413	0—1095	0,2401
18,7—1282	0,2424	0—1282	0,2415
18,0—1285	0,2421	0—1285	0,2412

Mittlere spezifische Wärmen von 0° C ab bis zu geraden Hunderten ° C

T_1—T_2	$\bar{c}$	T_1—T_2	$\bar{c}$	T_1—T_2	$\bar{c}$
		W. P. White, Am. Journ. Science (4) 47 (1919), 17		Roth u. Bertram, Z. Elektrochem. 129, 304 (umgerechnet)	
0— 300	0,2071	0— 300	0,2045		
0— 500	0,2177	0— 500	0,2170	0—500	0,2149
0— 700	0,2258	0— 700	0,2258	0—700	0,2268
0— 900	0,2333	0— 900	0,2324	0—900	0,2321
0—1100	0,2387	0—1100	0,2379		
0—1300	0,2415	0—1300	0,2426		

Tabelle 5

Wahre spezifische Wärmen und Molwärmen des Klinoenstatits

Molekulargewicht = 100,38

T^0 abs.	c_p	C_p	T^0 abs.	c_p	C_p
21,13	0,0027	0,271	29,15	0,0056	0,566
22,23	0,0029	0,289	30,85	0,0072	0,720
22,71	0,0032	0,318	32,65	0,0076	0,767
24,24	0,0037	0,372	33,83	0,0091	0,914
25,78	0,0043	0,436	35,46	0,0096	0,961
27,60	0,0052	0,519			

Wahre spezifische Wärmen und Molwärmen des Diopsids

Molekulargewicht = 216,51

T^0 abs.	c_p	C_p	T^0 abs.	c_p	C_p
20,71	0,0021	0,445	30,45	0,0063	1,36
21,84	0,0022	0,470	32,57	0,0078	1,69
24,03	0,0032	0,690	35,32	0,0105	2,26
26,55	0,0041	0,884	36,66	0,0109	2,36
27,06	0,0049	1,06	37,96	0,0123	2,66
28,43	0,0059	1,27	39,27	0,0135	2,92

Tabelle 6

Mittlere spezifische Wärmen des Klinoenstatits

Die Umrechnung der Versuchsdaten auf mittlere spezifische Wärmen von Null ab ergibt sich mittels eines Wertes von $c_{m_1} = 0{,}188$, der durch Extrapolation der Versuchswerte ermittelt ist. Temperatur T_1 und T_2 in °C

Versuchsdaten		Mittlere spez. Wärmen von 0 ab	
T_1—T_2	$\bar{c}$	T_1—T_2	$\bar{c}$
14,9— 307	0,2311	0— 307	0,2290
15,0— 305	0,2280	0— 305	0,2260
14,9— 493	0,2440	0— 493	0,2423
15,3— 494	0,2413	0— 494	0,2396
14,6— 693	0,2547	0— 693	0,2533
15,3— 697	0,2553	0— 696	0,2538
14,4— 895	0,2620	0— 895	0,2608
15,3— 904	0,2642	0— 904	0,2629
16,6— 901	0,2619	0— 901	0,2605
16,5—1091	0,2718	0—1091	0,2705
16,8—1095	0,2701	0—1095	0,2688
16,9—1236	0,2735	0—1236	0,2723
15,4—1297	0,2741	0—1297	0,2731

Mittlere spezifische Wärmen von 0° C ab bis zu geraden Hunderten °C

T_1—T_2	$\bar{c}$	T_1—T_2	$\bar{c}$
0—300	0,2271	0— 900	0,2611
0—500	0,2414	0—1100	0,2700
0—700	0,2539	0—1300	0,2732

Tabelle 7

Mittlere spezifische Wärmen des Diopsids

Die Umrechnung der Versuchsdaten auf mittlere spezifische Wärmen von Null ab ergibt sich mittels eines Wertes von $c_{m_1} = 0{,}179$, der durch Extrapolation der Versuchswerte ermittelt ist

Temperatur T_1 und T_2 in °C

Versuchsdaten		Mittlere spez. Wärmen von 0 ab	
$:T_1—T_2$	$\bar{c}$	$T_1—T_2$	$\bar{c}$
18,7— 335	0,2214	0— 335	0,2190
19,3— 326	0,2193	0— 326	0,2169
18,6— 298	0,2205	0— 298	0,2179
21,4— 515	0,2332	0— 515	0,2309
19,0— 505	0,2329	0— 505	0,2309
19,5— 531	0,2344	0— 531	0,2324
20,0— 686	0,2408	0— 686	0,2390
19,9— 700	0,2420	0— 700	0,2402
21,5— 897	0,2500	0— 897	0,2483
21,0— 900	0,2498	0— 900	0,2481
19,8—1094	0,2562	0—1094	0,2548
21,2—1097	0,2574	0—1097	0,2560
21,7—1098	0,2589	0—1098	0,2575
18,5—1303	0,2622	0—1303	0,2610
18,6—1297	0,2638	0—1297	0,2626

Mittlere spezifische Wärmen von 0° C ab bis zu geraden Hunderten °C

$:T_1—T_2$	$\bar{c}$	$T_1—T_2$	$\bar{c}$
		W. P. White, Am. Journ. Science (4) 47 (1919), 17	
0— 300	0,2165	0— 300	0,2164
0— 500	0,2306	0— 500	0,2314
0— 700	0,2399	0— 700	0,2420
0— 900	0,2482	0— 900	0,2500
0—1100	0,2562	0—1100	0,2562
0—1300	0,2618		

Die Bestimmung der Lösungswärmen

Wird die Umwandlungsreaktion Pseudowollastonit $\rightleftarrows$ Wollastonit für Temperaturen unterhalb 1190° C, dem enantiotropen Umwandlungspunkt, in der Form

$$\text{Pseudowollastonit} \rightleftarrows \text{Wollastonit} + U$$

geschrieben, so verläuft die Reaktion von links nach rechts unter Wärmeentwicklung. Der in dem bezeichneten Temperaturgebiet instabile Pseudowollastonit wandelt sich unter Wärmeentwicklung in Wollastonit um, und die Wärmetönung ist dann gegeben durch die Differenz der Lösungswärmen:

$$U = L_{\text{Pseudowollastonit}} - L_{\text{Wollastonit}}$$

Auf diesem Wege kann aber die Wärmetönung nur dann ermittelt werden, wenn die Lösung der beteiligten Substanzen unter physikalisch und chemisch völlig gleichartigen Bedingungen erfolgt. Im vorliegenden Fall waren daher die folgenden Bedingungen zu erfüllen: gleiche Konzentration des Lösungsmittels, gleiche molare Konzentration der gelösten Substanz im Lösungsmittel, gleiche Temperatur bei der Messung der Lösungswärmen.

Das Lösungskalorimeter

Die Bedingungen, die dem Lösungskalorimeter gestellt wurden, waren insbesondere eine genaue Ermittlung von Lösungswärmen auch mittels kleiner Substanzmengen und mit Rücksicht auf spätere Versuche die Verwendung von Flußsäure als Lösungsmittel.

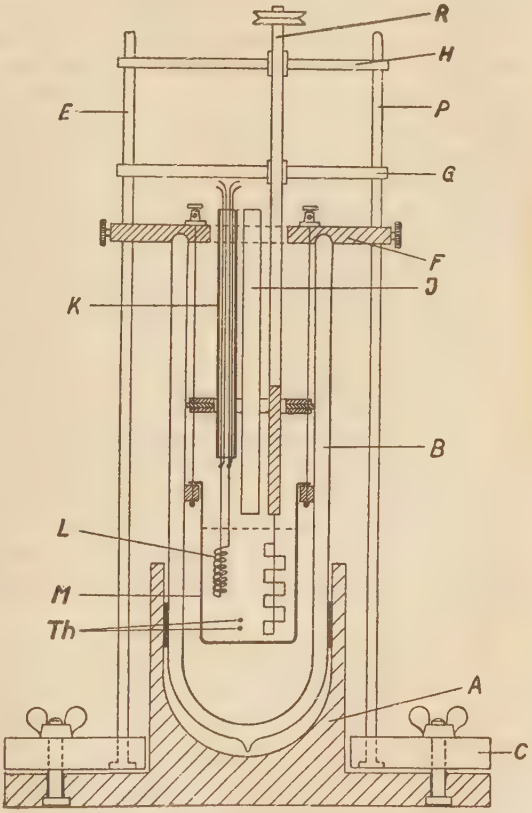

Fig. 2

Ein Bild des Lösungskalorimeters gibt Fig. 2. In einem Holzsockel *A* sitzt das Dewargefäß *B*, dessen Innenwandungen paraffiniert sind. Ein breiter Holzring *C* trägt zwei senkrecht angebrachte Stativstangen *P* und *E*, die oben durch den Kalorimeterdeckel *F* und die zur Führung des Rührers *R* dienenden Eisenträger *G* und *H* festgehalten sind. Der Kalorimeterdeckel aus Hartgummi hat an der unteren Seite eine ringförmige Aussparung, die das Dewargefäß in seiner Lage festhält, und eine Bohrung, durch die der rotierende Rührer und das Thermoelement *Th* geführt sind. Der Kalorimeterdeckel trägt das Rohr *I*, zum Einwerfen der Substanz, das Rohr *K*, zur Durchführung der vier Zuleitungen zur Heizspirale *L*, und an 3 Platindrähten mittels eines Hartgummiringes aufgehängt den 120 cm³ Lösungsmittel enthaltenden, aus 0,03 mm starkem Platinblech geschweißten Becher *M*. Alle Apparateteile, die sich im Dewargefäß be-

finden, können durch Heben des Gestelles *C* zugleich mit dem Deckel und Rührer aus dem Dewargefäß herausgehoben werden, eine Vorrichtung, die bei den kleinen Dimensionen des Kalorimeters sich für das Füllen und Entleeren des Platinbechers und die Einstellung von Rührer und Heizspirale als notwendig erwies. Die Heizspirale bestand aus einem 20 cm langen blanken Platindraht von 3 Ohm Widerstand, die Zuleitungen zum Heizdraht aus einem 1 mm starken Platindraht, die an je zwei Kupferzuleitungen angeschmolzen waren. Die angelegte Spannung von 0,6 Volt liegt weit unter der Zersetzungsspannung von 2 n-HCl, so daß die gemessene elektrische Energie bei der Berechnung des Wasserwertes als JOULE'sche Wärme eingesetzt werden kann. Die Temperaturänderung betrug 0,1—0,15° und wurde mittels zweier in Serie geschalteter Kupfer-Konstantanthermoelemente gemessen. Die Messung der EMK der Thermoelemente sowie das Schaltschema zur Heizung sind dieselben, wie oben beim Mischungskalorimeter beschreiben. Die Substanzproben wurden in kleine Stücke japanischen Seidenpapiers, wohl fast reiner Cellulose, eingewogen, eingewickelt und durch das Rohr *I* in das Kalorimeter gegeben. Die Einwaage konnte mit einer Genauigkeit von ± 0,1 mg erfolgen. Dieses Verfahren ist bereits mit Erfolg angewendet worden.[1]) Versuche mit unlöslichen Substanzen zeigten, daß durch den Einwurf keine meßbare Temperaturänderung entsteht.

Wie die Messungen ergeben haben, erscheint als Folge des Luftmantels, der um den Platinbecher herumliegt, und der sehr geringen Temperaturänderung von etwa 0,1° die wirksame Umgebungstemperatur als praktisch konstant. Es bestehen dieselben Verhältnisse bezüglich des Temperaturverlaufes, wie in einem „Mischungskalorimeter" und somit die Möglichkeit, den wahren Temperaturanstieg nach der REGNAULT-PFAUNDLER'schen Formel zu berechnen.

Der Meßfehler ist im wesentlichen durch die Lösungsdauer bestimmt und beträgt bis etwa 0,3%, wenn die Lösungsdauer nicht mehr als etwa 10 Minuten beträgt.

Als Lösungsmittel für Wollastonit und Pseudowollastonit diente 2 n-HCl, die die Substanzen unter Abscheidung von Kieselsäuregel auflöste. Die Substanzen waren in der HILLEBRAND'schen Achatmühle[2]) bis zu einer Korngröße von durchschnittlich 3 μ gemahlen. Die Lösung erfolgte bei Zimmertemperatur innerhalb 10 Minuten. Wie die mikroskopische Prüfung ergab, waren dann keine ungelösten bzw. unzersetzten Kristalle mehr vorhanden, und das von den beiden Kristallarten ausgeschiedene Gel erwies sich als völlig gleichartig. Die Lösung wurde stets mit reinem Lösungsmittel vorgenommen, wobei die — angenähert — gleiche Anzahl Mole Substanz (0,155 g) in der — angenähert — gleichen Menge des reinen Lösungsmittels (120 cm³) zur Lösung gebracht wurde.

---

[1]) F. NEUMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 202.

[2]) W. F. HILLEBRAND, The analysis of silicate and carbonate rocks, United States Geological Survey. Bulletin **422** (1910).

Lösungswärme des Pseudowollastonits

Temp. °C	Gewicht der Substanz	Wasserwert korrigiert cal/Einheit der Skala	Wärmetönung in cal	Molare Konz. Mol $CaSiO_3$ / 1000 cm³ 2 n-HCl	Integrale Lösungswärme in cal
17	0,1565	0,03872	28,77	0,01123	21330
17	0,1540	0,03815	28,21	0,01105	21270
17	0,1577	0,03757	28,76	0,01132	21180
17	0,1443	0,03918	26,48	0,01036	21310
			Mittel:	0,01099	21270

Lösungswärme des Wollastonits

Temp. °C	Gewicht der Substanz	Wasserwert korrigiert cal/Einheit der Skala	Wärmetönung in cal	Molare Konz. Mol $CaSiO_3$ / 1000 cm³ 2 n-HCl	Integrale Lösungswärme in cal
17	0,1537	0,03719	26,49	0,01103	20010
17	0,1546	0,03800	26,70	0,01109	20060
17	0,1552	0,03817	26,66	0,01114	19950
17	0,1558	0,03679	26,87	0,01118	20030
			Mittel:	0,01086	20010

Das *A–U*-Diagramm der Umwandlung Pseudowollastonit $\rightleftarrows$ Wollastonit

Das Problem, die maximale Arbeit einer chemischen Reaktion aus experimentell zugänglichen Daten zu ermitteln, findet für kondensierte Systeme seine ganz allgemeine Lösung durch die Beziehung

$$A = U_0 - T\int_0^T \frac{d\,T}{T^2}\int_0^T (\Sigma C_1 - \Sigma C_2)\cdot d\,T. \qquad (1)$$

Hierbei bedeuten:

A = maximale Arbeit,

U_0 = die gebundene Energie (Wärmetönung der Reaktion) bei der Temperatur 0^0 abs.,

ΣC_1 = Summe der Molekularwärmen der Ausgangsstoffe,

ΣC_2 = Summe der Molekularwärmen der Endprodukte der betreffenden Reaktion,

T = Temperatur in Grad abs.

Auch für die Umwandlung Pseudowollastonit–Wollastonit kann nach (1) die Affinität berechnet werden, wenn die spezifischen Wärmen und die Lösungswärmen der beiden Substanzen bestimmt sind. Das *A–U*-Diagramm dieser Umwandlung ist auf folgende Weise ermittelt:

Die U–U_0-Werte resultieren aus der Gleichung

$$U - U_0 = \int_0^T (C_1 - C_2) \cdot dT.$$

Da die Temperaturfunktion der Differenz der Molwärmen komplizierter ist als die Temperaturfunktion der Molwärme einer Substanz, ist die Ausrechnung des Integrals $E = \int_0^T C \cdot dT$, einfacher und genauer durchzuführen als die Integration von $\int_0^T (C_1 - C_2) \cdot dT$. Die Ausrechnung der U–U_0-Werte erfolgte daher nach

$$U - U_0 = \int_0^T C_1 \cdot dT - \int_0^T C_2 \cdot dT$$

durch Differenzenbildung der für jede Substanz berechneten E-Funktionen.

Die Berechnung von E erfolgte bis 290° abs. durch graphische Integration unter Benutzung der gemessenen Molwärmen. Für höhere Temperaturen wurden die gemessenen mittleren spezifischen Wärmen direkt benutzt. Liegen nämlich $\int_0^{273,2} C_p \cdot dT$ und die mittleren spezifischen Wärmen von 273,2° abs. ab (von 0° C ab) vor, so ist E für jede höhere obere Temperatur als 273,2° abs. bestimmt, wenn die mittlere spezifische Wärme zwischen 273,2° abs. und dieser oberen Temperatur bekannt ist. Dies wird klar, wenn man die Beziehung zwischen mittlerer und wahrer spezifischer Wärme heranzieht.

$\bar{c}\ (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c \cdot dT$, oder auf Molwärme bezogen (MG = Molekulargewicht) $\bar{c}\ (T_2 - T_1) \cdot \mathrm{MG} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \cdot dT$. Liegt z. B. die mittlere spezifische Wärme von 273,2° abs. — 573,2° abs. (von 0—300° C) vor, so ergibt sich für E

$$E = \int_0^{573,2} C_p \cdot dT = \int_0^{273,2} C_p \cdot dT + \bar{c} \cdot 300 \cdot \mathrm{MG}.$$

Eine Berechnung der wahren aus den mittleren spezifischen Wärmen ist also zur Ermittlung von E nicht notwendig. Ermittelt man E

nach I: $E = \int_0^T C_p \cdot dT$, wobei C_p bei tiefen Temperaturen gemessen, bei hohen Temperaturen aus den mittleren spezifischen Wärmen berechnet ist, und

nach II: $E = \int_0^{273,2} C_p \cdot dT + \bar{c}\,(T - 273,2) \cdot \mathrm{MG}$, so ergibt die Gegenüberstellung der nach I und II ermittelten Werte von E eine Abweichung, die fast ausschließlich auf den Fehler zurückzuführen ist, der bei der Berechnung der wahren aus den mittleren spezifischen Wärmen entstanden und in I enthalten ist.

Pseudowollastonit

T^0 abs.	E nach I	E nach II	T^0 abs.	E nach I	E nach II
573,2	10152	10184	1173,2	27300	27352
773,2	15569	15610	1373,2	33350	33460
973,2	21300	21324			

Die U-Werte ergeben sich, falls U_0 bekannt ist, zu $U = U_0 + (U - U_0)$. U_0 kann entsprechend $U_0 = U - (U - U_0)$ ermittelt werden, wenn ein Wert von U bei einer beliebigen Temperatur und der zugehörige Wert von $U - U_0$ bekannt ist.

Im vorliegenden Fall ergibt sich U bei 290° abs. als Differenz der bei dieser Temperatur gemessenen Lösungswärmen.

$U = 21270 - 20010 = 1260$; der derselben Temperatur zugehörige Wert von $U - U_0$ beträgt $U - U_0 = 179$, und es resultiert somit $U_0 = 1081$.

In Tabelle 8 ist eine Übersicht über die ermittelten $U - U_0$- und U-Werte gegeben. Kleinere Werte von $U - U_0$ als 1 cal sind nicht berücksichtigt und gleich Null gesetzt worden.

Liegen die U-Werte und somit der Temperaturverlauf von U vor, so kann mittels des bekannten von Gans[1]) und Drägert[2]) angegebenen Kunstgriffs die A-Kurve aus der U-Kurve durch umhüllende Tangenten angegeben werden. Die ausgezogene Kurve der Figur 3 gibt das Bild des ermittelten $A - U$-Diagramms der Umwandlung Pseudowollastonit–Wollastonit.

---

[1]) R. Gans u. Pereira Miguez, Phys. Ztschr. **16** (1915), 247.

[2]) W. Drägert, Phys. Ztschr. **16** (1915), 295; Dissert. Univ. Berlin 1914.

Da gegen eine zeichnerische Konstruktion der A-Kurve immerhin Bedenken geltend gemacht werden können, ist der Temperaturverlauf der Affinität auch auf rechnerischem Wege ermittelt worden. Dabei ist der Gang der Berechnung folgender: Die $U-U_0$-Werte hatten sich als Differenz der E-Funktionen ergeben. Es wird der Ausdruck $\frac{U-U_0}{T^2}$ gebildet, durch graphische Integration $\int_0^T \frac{U-U_0}{T^2} \cdot dT$ ermittelt, welch letzterer Ausdruck mit $-T$ multipliziert den Wert für $A-A_0$ ergibt. Der absolute Betrag von A wird erhalten, da $A_0 = U_0$ ist und U_0 bekannt ist, entsprechend $A = A_0 + (A-A_0)$. Die so errechneten A-Werte sind in der Tabelle 8 (Rubrik II) den graphisch ermittelten (Rubrik I) gegenübergestellt.

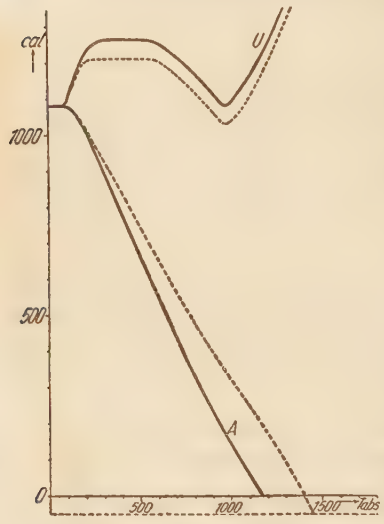

Fig. 3

Nach I wird A gleich Null bei 1150° abs., nach II bei 1115° abs. Die Übereinstimmung kann als durchaus befriedigend bezeichnet werden. Die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems ergibt demnach im vorliegenden Fall einen Umwandlungspunkt, der etwa 300 Grad unterhalb des direkt beobachteten Umwandlungspunktes von 1463° abs. (1190° C) liegt. Diese scheinbar starke Diskrepanz ist zurückzuführen auf die Meßfehler bei der Ermittlung der physikalischen Daten. Denn bei der betrachteten Umwandlung ist, abgesehen von dem Fehler bei der Bestimmung des einen U-Wertes, der als kleine Differenz zweier großer Wärmetönungen resultiert, die Genauigkeit der Ermittlung der U- bzw. A-Werte deswegen so außerordentlich begrenzt, weil die Unterschiede in den spezifischen Wärmen der untersuchten Substanzen gering sind und der Umwandlungspunkt relativ hoch liegt.

Werden, entsprechend einem maximalen Meßfehler von $\pm 1\%$ im Temperaturgebiet von 80—290° abs. die spezifischen Wärmen des Pseudowollastonits um 1% erniedrigt, die des Wollastonits um 1% erhöht, so erhält man ein $A-U$-Diagramm (in Figur ge-

strichelte Kurve) in dem die Abszisse von der A-Kurve bei 1450° abs. geschnitten wird. Dieser Punkt kann als praktisch identisch mit dem beobachteten Umwandlungspunkt von 1463° abs. angesehen werden.

Im vorliegenden System konnte bei den geringen Energieunterschieden ein besseres Ergebnis nicht erhalten werden. Doch wird für Systeme, bei denen die Möglichkeit einer enantiotropen Umwandlung festgestellt werden soll, auch bei ähnlich liegenden Verhältnissen die Aufstellung eines $A-U$-Diagramms durchführbar und wertvoll sein.

Tabelle 8

$T°$ abs.	$U - U_0$	U ($U_0 = 1081$)	A (nach I graphisch ermittelt)	A (nach II berechnet)
0	0	1081	1081	1081
80	1	1082	1081	1081
90	6	1087	1081	1081
100	15	1096	1080	1079
120	42	1123	1075	1074
140	74	1155	1065	1063
160	104	1185	1050	1048
180	128	1209	1032	1029
200	145	1226	1013	1008
220	157	1238	991	985
240	166	1247	969	962
260	173	1254	947	938
573,2	180	1261	573	580
773,2	102	1183	355	349
973,2	− 2	1079	167	144
1173,2	135	1216	− 17	− 61

Zusammenfassung

Experimentell bestimmt wurden:

1. die wahren spezifischen Wärmen von α-Wollastonit und β-Wollastonit von 10—300° abs.,

2. die mittleren spezifischen Wärmen von α-Wollastonit, β-Wollastonit, Klinoenstatit und Diopsid von 273—1600° abs.,

3. die Lösungswärmen von α-Wollastonit und β-Wollastonit in 2 n-HCl bei Zimmertemperatur.

Bei tiefen Temperaturen erfolgte die Bestimmung der spezifischen Wärmen mittels des Simon'schen Vakuumkalorimeters, bei hohen Temperaturen mittels eines kombinierten Kupferblock-Mischungskalorimeters.

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme der untersuchten Substanzen zeigt keinerlei Anomalie; der Anschluß der bei hohen

Temperaturen gemessenen an die bei tiefen Temperaturen gemessenen spezifischen Wärmen ist sehr gut. Ein T^3-Gebiet existiert bei α-(Pseudo)-Wollastonit und Diopsid. Bei β-Wollastonit und Klinoenstatit konnte die Existenz eines T^3-Gebietes nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Die Umwandlung Pseudowollastonit–Wollastonit wurde nach dem NERNST'schen Wärmezusatz untersucht. Dabei ergab sich ein Wert der Gesamtenergie aus der Differenz der experimentell ermittelten Lösungswärmen. Das erhaltene $A-U$-Diagramm zeigt bereits bei einer Temperatur von 80^0 abs. ein Gleichwerden von A und U, $A = A_0 = U_0$. Der aus dem $A-U$-Diagramm folgende Umwandlungspunkt befindet sich in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle Herrn Professor W. EITEL für die Anregung und stete Förderung dieser Arbeit und Herrn Professor F. SIMON für die freundlichst gebotene Gelegenheit, die Messungen bei tiefen Temperaturen in seinem Laboratorium im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität auszuführen, meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf

Ich, Hubert Justus Theodor Gustav Wagner, wurde am 3. Januar 1905 als Sohn des Rechtsanwalts und Notars Justizrat Bernhard Wagner in Berlin-Schöneberg geboren. Ich besuchte das humanistische Gymnasium zu Berlin-Dahlem, das ich Ostern 1923 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1923 ab studierte ich an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin Naturwissenschaften, als Hauptfach Chemie, und hörte u. a. die Vorlesungen der Herren Professoren Bodenstein, Johnsen, Köhler, P. Pringsheim, Schlenk, Erhardt Schmidt, Thoms. November 1927 beendete ich das Verbandsexamen. Vom Frühjahr 1928 ab arbeitete ich im Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung zu Berlin-Dahlem.